

# РЕЗУЛЬТАТЫ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ ПОСЛЕ МОДИФИКАЦИИ КАТИОНОМ ЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

Будник В.С.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Степанов А.А. – канд. техн. наук

В данной статье представлены результаты исследований структуры поверхности и светопропускания моноклорзамещённых металлорганических перовскитов состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$  после модификации жидкофазного прекурсора (перовскитного раствора) катионом этилендиаммония с различными углеродсодержащими заместителями.

**Введение.** Внимание учёных и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных способов преобразования солнечной энергии в электроэнергию. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу обусловлен реальной возможностью создания относительно стабильных в эксплуатации, недорогих и простых в изготовлении солнечных элементов с относительно высоким коэффициентом преобразования энергии. Именно по этим причинам в фотовольтаике востребованы гибридные металлорганические перовскитные солнечные элементы (ПСЭ). Главными характеристиками, требующими внимательного исследования, являются морфологические и оптические свойства, влияющие на эффективность работы перовскитных элементов [1].

Управляемая кристаллизация имеет практическое значение для получения высококачественных тонких плёнок перовскита с уменьшенным количеством структурных дефектов. Доноры электронных пар, такие как азот, кислород и сера, в качестве посторонних добавок координируются с катионами свинца в перовскитах и значительно влияют на латеральный рост кристаллитов. В некоторых исследованиях для морфологической регуляции тонких плёнок перовскита использовались амины с многоатомными углеводородными хвостами, однако данные соединения показали неудовлетворительные результаты. Перовскиты, модифицированные N- и O-донорами, демонстрируют более упорядоченную морфологию, повышенные размеры зёрен и кристалличность. Остаточные молекулы пассивируют мелкие дефекты в границах зёрен и приводят к подавлению рекомбинации носителей заряда [2 – 4].

Также получаемые плёнки могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий в интегральной оптике при формировании оптических межсоединений и других устройств для преобразования световых сигналов [5 – 8].

**Методика эксперимента.** В данной работе исследовалось воздействие введения катиона этилендиаммония ( $^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ ) в жидкофазный прекурсор на структуру и светопоглощение плёнок моноклорзамещённого металлорганического перовскита состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ . Плёнки толщиной 0,8–1,0 мкм были получены центрифугированием (500 об/мин) с последующим отжигом при  $T=100^\circ\text{C}$  в течение 5 минут. Раствор перовскита, концентрация которого составила 60 г/л, получали смешиванием хлорида метиламмония ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ) с йодидом свинца (II)  $\text{PbI}_2$  (молярное соотношение компонентов 1:1) в диметилформамиде, диодид этилендиаммония (концентрация соли  $\text{C}$  равна 20 г/л) добавляли при перемешивании. Спектры светопоглощения ( $A$ , а.е. – absorbance unit) снимались на спектрофотометре МС-122 в области длин волн ( $\lambda$ ) 380–1000 нм. Морфология поверхности плёнок перовскита была исследована с помощью оптического микроскопа МКИ-2М. Воспроизводимость светопоглощения при исследовании образцов оценивалась по измерениям в пяти точках: центральной и четырём крайним. Погрешность составила  $\Delta X = \pm 0,1 \%$ . Это свидетельствует о достаточно высокой повторяемости измеряемых параметров.

**Структура полученных покрытий.** Плёнки исходного перовскита имели чёрный цвет. Образец без легирования состоял из мелких квадратных кристаллитов размерами 3,40 – 6,30 мкм с редкими промежутками между ними. Отдельные микрокристаллы собирались в частицы округлой формы диаметром до 9,0 мкм (рисунок 1, а). Введение катиона этилендиаммония приводит к образованию красновато-чёрной зернистой практически сплошной (с мелкими единичными пустотами) плёнки с размером частиц 0,92–1,37 мкм, объединённых в чешуевидные агломераты (рисунок 1, б).

**Светопоглощение перовскитных образцов.** Светопоглощение исходного перовскита падает от максимального значения  $A = 1,1$  а.е. при  $\lambda = 380$  нм до минимального  $A = 1,0$  а.е. при  $\lambda = 596$  нм, сменяясь неравномерным ростом до  $A = 1,02$  а.е. при  $\lambda = 1000$  нм (рис. 2, кривая 1). Для перовскита, модифицированного катионом этилендиаммония ( $^+\text{H}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ ), самые высокие показатели светопоглощения характерны в начале исследуемого диапазона: при  $\lambda 380 - 730$  нм значения составили  $A = 1,9 - 2,0$  а.е.. В последующих значениях длин волн наблюдается значительное падение светопоглощения до  $A = 1,7$  а.е. при  $\lambda = 1000$  нм (рис. 2, кривая 2).

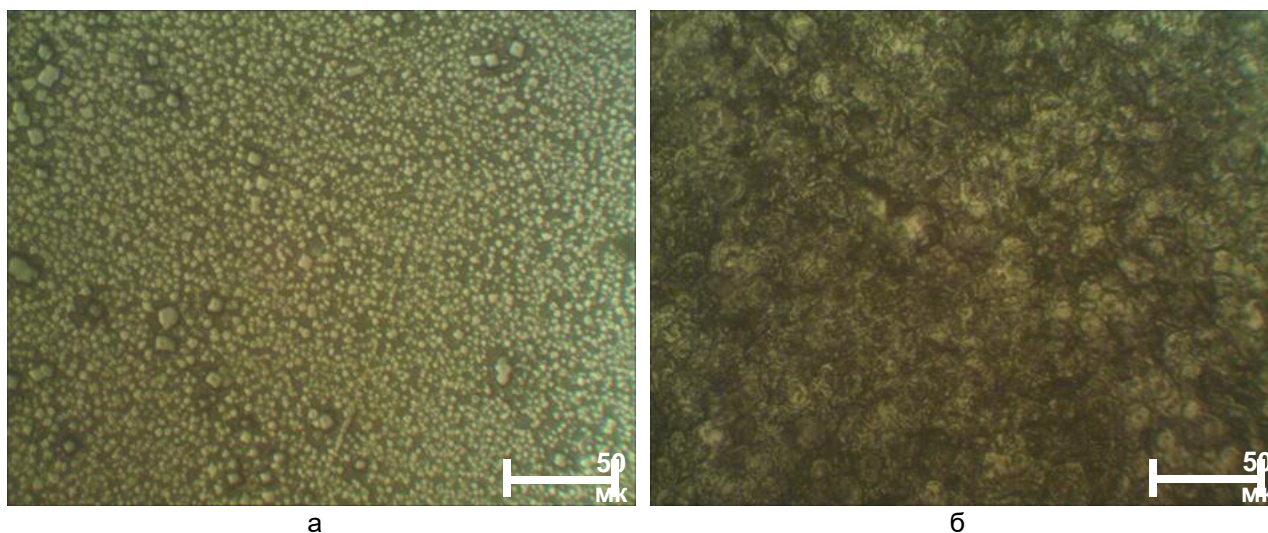


Рисунок 1 – Структура поверхности плёнок: а – исходного монохлорзамещённого перовскита; б – модифицированного при помощи этилендиаммониевого катиона

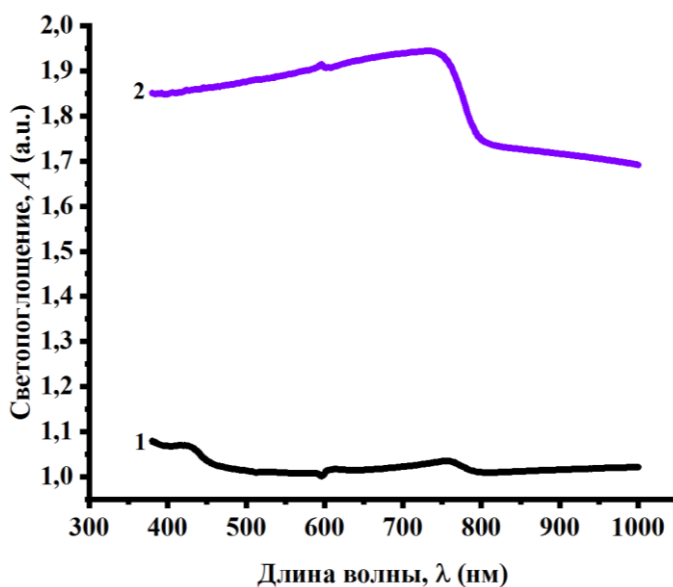


Рисунок 2 – Спектры светопоглощения: 1 – исходного монохлорзамещённого перовскита; 2 – модифицированного при помощи этилендиаммониевого катиона

Таким образом, вышеописанные преобразования перовскита приводят к повышению качества покрытий, а также положительно воздействуют на оптические свойства (главным образом, на светопоглощение) и эффективность солнечных элементов.

**Список использованных источников:**

1. McNeilis, B. *The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets*. / B. McNeilis // *Series on Photoconversion of Solar Energy*. – 2001. – №1. – P. 713.
2. Barboni, D. *The Thermodynamics and Kinetics of Iodine Vacancies in the Hybrid Perovskite Methylammonium Lead Iodide* / D. Barboni, R.A. De Souza // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 11. – P. 3266–3274.
3. Ching-Ho, T. *Methylammonium halide salt interfacial modification of perovskite quantum dots/triple-cation perovskites enable efficient solar cells* / T. Ching-Ho, L. Hong-Ye, L. Chen // *Nature*. – 2023. – Vol 13, № 5387. – P. 13–20.
4. Eperon, G. *The role of dimethylammonium in bandgap modulation for stable halide perovskites* / G. Eperon // *ACS Energy Lett.* – 2020. – Vol 5, № 6. – P. 1856–1864.
5. Lazarouk, S.K. *3D Silicon Photonic Structures Based on Avalanche LED with Interconnections Through Optical Interposer* / S.K. Lazarouk, A.A. Leshok, T.A. Kozlova, A.V. Dolbik, L.D. Vi, V.K. Ilkov, V.A. Labunov // *International Journal of Nanoscience*. – 2019. – Vol. 18, No. 3-4. – P. 1940091.
6. Лазарук, С.К. *Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния* / С.К. Лазарук, А.А. Лешок, В.А. Лабунюв, В.Е. Борисенко // *Физика и техника полупроводников*. – 2005. – Т. 39, № 1. – С. 149-152.
7. Lazarouk, S.K. *Electroluminescence from nanostructured silicon embedded in anodic alumina* / S. K. Lazarouk, D. A. Sasinovich, P. S. Katsuba, V. A. Labunov, A. A. Leshok, V. E. Borisenko // *Semiconductors*. – 2007. – Vol. 41 (9). – P. 1109-1112.
8. Lazarouk, S.K. *Spherical plasmoids formed upon the combustion and explosion of nanostructured hydrated silicon* / S.K. Lazarouk, A.V. Dolbik, V.A. Labunov, V.E. Borisenko // *JETP letters*. – 2007. – Vol. 84(11). – P. 581-584.